

(17)

POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2003147135

Publication date: 2003-05-21

Inventor: MORI RYOJI; KIZU KOICHI; KUROIWA YOSHINORI

Applicant: MITSUI CHEMICALS INC

Classification:

- international: **C08L23/10; C08F4/645; C08F4/6592; C08K3/00;
C08L23/08; C08L23/00; C08F4/00; C08K3/00; (IPC1-7):
C08L23/10; C08F4/645; C08K3/00; C08L23/08**

- european:

Application number: JP20010342856 20011108

Priority number(s): JP20010342856 20011108

Report a data error here

Abstract of JP2003147135

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polypropylene resin composition which excels in rigidity, impact resistance and the balance of resistance to whitening and heat resistance. SOLUTION: The polypropylene resin composition comprises (A) 30-99.8 wt.% isotactic polypropylene, (B) 0.1-40 wt.% syndiotactic polypropylene containing a constituting unit to be derived from propylene of >90 mol%, and (C) 0.1-30 wt.% syndiotactic propylene-α-olefin copolymer having a substantially syndiotactic structure and containing 90-55 mol% unit of propylene and 10-45 mol% unit of a 2-20C α-olefin other than propylene at a weight ratio (B/C) of the above syndiotactic polypropylene (B) to the syndiotactic propylene-α-olefin copolymer (C) of 10/90 to 90/10.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-147135

(P2003-147135A)

(43)公開日 平成15年5月21日(2003.5.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 L 23/10		C 0 8 L 23/10	4 J 0 0 2
C 0 8 F 4/645		C 0 8 F 4/645	4 J 0 2 8
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2001-342856(P2001-342856)

(22)出願日 平成13年11月8日(2001.11.8)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 森 亮 二

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 木 津 功 一

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】剛性および耐衝撃性に優れ、かつ耐白化性、耐熱性のバランスに優れたポリプロピレン樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】ポリプロピレン樹脂組成物は、(A)アイソタクティックポリプロピレン 30～99.8重量%と、(B)プロピレンから導かれる構成単位を90モル%を超えて含有するシンジオタクティックポリプロピレン 0.1～40重量%と、(C)実質的にシンジオタクティック構造である、プロピレン単位を90～55モル%の量で含有し、プロピレンを除く炭素原子数2～20の α -オレフィン単位を10～45モル%の量含むシンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体 0.1～30重量%と、からなり、上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)と上記シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)との重量比(B/C)が10/90～90/10である。

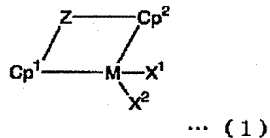
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アイソタクティックポリプロピレン

30～99.8重量%と、(B) プロピレンから導かれる構成単位を90モル%を超えて含有するシンジオタクティックポリプロピレン 0.1～40重量%と、

(C) プロピレンから導かれる構成単位を90～55モル%の量で含有し、プロピレンを除く炭素原子数2～20の α -オレフィンから導かれる構成単位を10～45モル%の量で含むシンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体 0.1～30重量%とからなり、上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)と上記シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)との重量比(B/C)が10/90～90/10の範囲にあることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項2】 上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)が、 ^{13}C -NMRで測定されるシンジオタクティックペンタッド分率(r r r r)が0.5以上であり、メルトフローインデックス(MFI)が0.1～50g/10分の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物。



(式(1)、(2)中、MはTi、Zr、Hf、Rn、Nd、SmおよびRuから選ばれる遷移金属であり、Cp¹およびCp²は互いに同一でも異なってもよく、遷移金属Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X¹およびX²は互いに同一でも異なってもよく、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、YはN、O、PまたはSを含有する基であり、ZはC、B、S、Ge、SiもしくはSnを含有する基またはOである。)

【請求項5】 さらに(D) 結晶化度が40%以下のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を、組成物全体に対して1～40重量%の量で含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項6】 さらに(E) 無機充填剤を、組成物全体に対して1～30重量%の量で含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリプロピレン樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、剛性および耐衝撃性に優れ、かつ耐白化性、耐熱性のバランスに優れたポリ

10

20

*

【請求項3】 上記シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)が、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10dl/gの範囲にあり、GPCにより求めた分子量分布(Mw/Mn、Mw：重量平均分子量、Mn：数平均分子量)が4以下であり、ガラス転移温度(Tg)が-10℃以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

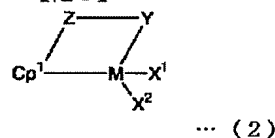
【請求項4】 上記(B) シンジオタクティックポリプロピレンおよび(C) シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体が、(a) 下記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物と、(b) (b-1) 上記メタロセン(a)中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物、

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(b-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と、からなる少なくとも1つの触媒系の存在下に得られたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポリプロピレン樹脂組成物；

【化1】



プロピレン樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 ポリプロピレンは軽量で、耐熱性、機械的強度に優れているところから各種分野に広く使用されている。ポリプロピレン樹脂組成物は、自動車内外装部品用途にも多く使用されているが、この用途に使用するためには耐衝撃性が要求される。また、ポリプロピレンに耐衝撃性を付与する目的で、ポリプロピレンにエチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体などのエラストマーを改質剤として配合する手法がよく知られている。

【0003】 しかしながら、ポリプロピレンにエラストマーを配合すると、樹脂の耐白化性、耐傷付き性が低下してしまうため、エラストマーの配合量には制限があった。

【0004】 耐白化性を改良するために、例えばポリプロピレンに配合するエラストマーとして特定の特性を有するエラストマーを使用する提案が数多くなされている。例えば、特開平8-302086号公報、特開平10-45971号公報および特開2001-72815号公報では、ポリプロピレンにプロピレン・ α -オレフィン共重合体などのエラストマーを添加することが提案されている。しかし、この組成物は耐熱性が低く、耐衝撃性も充分でなく使用可能な用途も限られている。ま

50

た、特開平6-299041号公報および特開平7-118490号公報では、ポリプロピレンにエラストマーと高密度ポリエチレンとを配合することが提案されているが、この方法でもポリプロピレン樹脂組成物の白化防止には充分ではない。

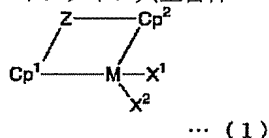
【0005】このような状況のもと、剛性および耐衝撃性に優れ、かつ耐白化性、耐熱性のバランスに優れたポリプロピレン樹脂組成物が求められていた。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、剛性および耐衝撃性に優れ、かつ耐白化性、耐熱性のバランスに優れたポリプロピレン樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、(A)アイソタクティックポリプロピレン 30～99.8重量%と、(B)プロピレンから導かれる構成単位を90モル%を超えて含有するシンジオタクティックポリプロピレン 0.1～40重量%と、(C)プロピレンから導かれる構成単位を90～55モル%の量で含有し、プロピレンを除く炭素原子数2～20の α -オレフィンから導かれる構成単位を10～45モル%の量含むシンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体 0.1～30重量%と、からなり、上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)と上記シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体 *



【0012】(式(1)、(2)中、MはTi、Zr、Hf、Rn、Nd、SmおよびRuから選ばれる遷移金属であり、Cp¹およびCp²は互いに同一でも異なってもよく、遷移金属Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X¹およびX²は互いに同一でも異なってもよく、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、YはN、O、PまたはSを含有する基であり、ZはC、B、S、Ge、SiもしくはSnを含有する基またはOである。)

【0013】本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、さらに結晶化度が40重量%以下のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(D)を、組成物全体に対して1～40重量%の範囲で含有していることが好ましい。

【0014】また本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、さらに無機充填剤(E)を、組成物全体に対して1～30重量%の範囲で含有していることが好ましい。

* (C)との重量比(B/C)が10/90～90/10であることを特徴としている。

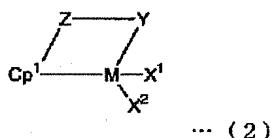
【0008】上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)は、¹³C-NMRで測定されるシンジオタクティックペンタッド分率(r r r r)が0.5以上であり、メルトフローインデックス(MFI)が0.1～50g/10分の範囲にあることが好ましい。

【0009】上記シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10dl/gの範囲にあり、GPCにより求めた分子量分布(Mw/Mn、Mw:重量平均分子量、Mn:数平均分子量)が4以下であり、ガラス転移温度(Tg)が-10℃以下であることが好ましい。

【0010】上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)およびシンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)は、(a)下記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物と、(b)(b-1)上記メタロセン(a)中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物、(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、(b-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、からなる少なくとも1つの触媒系の存在下に得られたものであることが好ましい；

【0011】

【化2】



【0015】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物について具体的に説明する。

【0016】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、

(A)アイソタクティックポリプロピレンと、(B)シンジオタクティックポリプロピレンと、(C)シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体とからなり、必要に応じて、さらに(D)エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体および/または(E)無機充填剤を含んでいる。

【0017】まず、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物を形成する各成分について説明する。

【0018】(A)アイソタクティックポリプロピレン 本発明で用いられるアイソタクティックポリプロピレン(A)は、NMR法により測定したアイソタクティックペンタッド分率が0.9以上、好ましくは0.95以上のポリプロピレンである。

【0019】アイソタクティックペンタッド分率(mm

mm) は、 ^{13}C -NMRを使用して測定される分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクティック連鎖の存在割合を示しており、プロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。具体的には、 ^{13}C -NMRスペクトルで観測されるメチル炭素領域の全吸収ピーク中に占めるmmmmピーク分率として算出される値である。

【0020】なお、このアイソタクティックペンタッド分率 (mmmm) は、以下のようにして測定される。

【0021】mmmm分率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおけるPmmmm (プロピレン単位が5単位連続してアイソタクティック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度) およびP_r (プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度) の吸収強度から下記式により求められる。

【0022】mmmm分率 = P_{mmmm} / P_r NMR測定は、例えば次のようにして行われる。すなわち、試料0.35gをヘキサクロプロタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター (G2) で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-500型NMR測定装置を用い、120℃で ^{13}C -NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。

【0023】アイソタクティックポリプロピレン (A) としては、プロピレン単独重合体またはプロピレンとプロピレン以外の炭素原子数が2~20の α -オレフィンとの共重合体を挙げることができる。ここで、プロピレン以外の炭素原子数が2~20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、エチレンまたは炭素原子数が4~10の α -オレフィンが好ましい。これらの α -オレフィンは、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、ブロック共重合体を形成してもよい。これらの α -オレフィンから導かれる構成単位は、ポリプロピレン中に40モル%以下、好ましくは20モル%以下の割合で含んでいてもよい。

【0024】アイソタクティックポリプロピレン (A) は、ASTM D 1238に準拠して230℃、荷重2.16kgで測定されるメルトフローレート (MFR) が0.01~1000g/10分、好ましくは0.05~500g/10分の範囲にあることが望ましい。

【0025】このようなアイソタクティックポリプロピレン (A) は、例えば (a) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分、(b) 有機アルミニウム化合物、および

(c) 電子供与体からなるチーグラ触媒系を用いて重合することにより製造することができる。

【0026】アイソタクティックポリプロピレン (A) としては、チーグラ触媒で製造されたポリプロピレン共重合体のうちでは、耐白化性と耐衝撃性のバランスが優れるプロピレン・エチレンランダム共重合体およびプロピレン・エチレンブロック共重合体が好ましい。

【0027】(B) シンジオタクティックポリプロピレン

本発明で用いられるシンジオタクティックポリプロピレン (B) は、プロピレンの単独重合体またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィン類との共重合体であり、実質的にシンジオタクティック構造を有するポリプロピレンである。

【0028】プロピレン以外のオレフィン類としては、エチレン；炭素原子数4以上の α -オレフィン、例えば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサ-1-ヘキサデセン、ノルボルネン等；ジエン類例えば、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等が挙げられる。プロピレン以外のオレフィン類は、少量例えば、10重量%未満、好ましくは5重量%以下、特に3重量%以下の量で共重合されていてもよい。これらのオレフィン類が上記の量で共重合されると、物性に優れた組成物が得られる傾向がある。

【0029】ここで実質的にシンジオタクティック構造であるとは、プロピレンの単独重合体にあつては、シンジオタクティックペンタッド分率 (rrrr, ペンタッドシンジオタクティシティー) が0.5以上、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、特に好ましくは0.80以上であるものであり、シンジオタクティックペンタッド分率が0.5以上のものは耐熱性、成形性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。

【0030】また、プロピレンと他のオレフィン類との共重合体にあつては、実質的にシンジオタクティック構造であるとは、1,2,4-トリクロロベンゼン溶液で測定した ^{13}C -NMRで約20.2ppmに観測されるピーク強度がプロピレン単位の全メチル基に帰属されるピーク強度の0.3以上、好ましくは0.5以上であるものであり、シンジオタクティックペンタッド分率が0.3以上のものは、物性に優れるので好ましい。

【0031】シンジオタクティックポリプロピレン (B) のシンジオタクティックペンタッド分率 (rrrr) が上記範囲にあると、透明性、耐傷付性、耐衝撃性が良好となるため好ましい。

【0032】なお、このシンジオタクティックペンタッド分率 (rrrr) は、以下のようにして測定される。

【0033】rrrr分率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおけるPrrrr (プロピレン単位が5単位連続してシンジオタクティック結合した部位における第3単位目のメ

チル基に由来する吸収強度)およびP_r(プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度)の吸収強度から下記式により求められる。

$$【0034】 r r r r \text{ 分率} = P r r r r / P_r$$

シンジオタクティックポリプロピレン(B)は、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度[η]が通常0.1~2.0dl/g、好ましくは0.5~1.0dl/g程度である。

【0035】また、シンジオタクティックポリプロピレン(B)は、メルトフローインデックス(MFI、190℃、2.16kg荷重)が、0.001~1000g/10分、好ましくは0.01~500g/10分の範囲にあることが望ましい。MFIがこのような範囲にあると、良好な流動性を示し、このシンジオタクティックポリプロピレン(B)を他の成分と配合し易く、また得られた組成物から機械的強度に優れた成形品が得られる傾向がある。

【0036】シンジオタクティックポリプロピレン(B)は、密度が0.86~0.91g/cm³、好ましくは0.865~0.90g/cm³の範囲にあることが望ましい。このような密度のものをを用いると、成形加工性が良好となり、十分な柔軟性を有する成形品が得られる傾向がある。

【0037】このようなシンジオタクティックポリプロピレン(B)の合成方法については後述する。

【0038】(C) シンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体

本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体(C)は、実質的にシンジオタクティック構造であり、プロピレンから導かれる構成単位を90~55モル%、好ましくは85~60モル%、特に好ましくは80~65モル%の量で、プロピレン以外の炭素原子数2~20のα-オレフィンから導かれる構成単位を10~45モル%、好ましくは15~40モル%の量、特に好ましくは20~35モル%の量で含有している。

【0039】このような量でプロピレン単位およびα-オレフィン単位を含有するシンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体(C)は、シンジオタクティックポリプロピレン(B)との相溶性が良好となり、得られるポリプロピレン樹脂組成物は、十分な透明性、柔軟性、耐熱性、耐傷付性を発揮する傾向がある。

【0040】ここで実質的にシンジオタクティック構造であるとは、上述したような方法で測定した¹³C-NMRで約20.2ppm付近に観測されるピーク強度がプロピレン単位の全メチル基に帰属されるピーク強度の0.3以上、好ましくは0.5以上、特に好ましくは0.6以上であるものをいい、0.3以上の範囲にあると、透明性、耐傷付性、耐衝撃性が良好となるため好ましい。

【0041】シンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体(C)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が、通常0.01~1.0dl/g、好ましくは0.05~1.0dl/gの範囲にあることが望ましい。該シンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体(C)の極限粘度[η]が、前記範囲内にあると、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性などの特性に優れる。

【0042】またGPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn、ポリスチレン換算、Mw:重量平均分子量、Mn:数平均分子量)は4.0以下であることが好ましい。

【0043】このシンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体(C)は、単一のガラス転移温度を有し、かつ示差走査熱量計(DSC)によって測定したガラス転移温度(Tg)が、通常-10℃以下、好ましくは-15℃以下の範囲にあることが望ましい。該シンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体(C)のガラス転移温度(Tg)が前記範囲内にあると、耐寒性、低温特性に優れる。

【0044】このようなシンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体(C)の合成方法については後述する。

【0045】シンジオタクティックポリプロピレン(B)およびシンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体(C)の合成方法

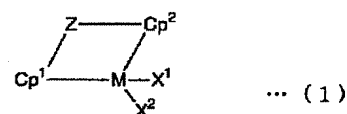
上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)およびシンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体(C)は、例えば下記に示すメタロセン系触媒の存在下に共重合させて得られる。

【0046】このようなメタロセン系触媒としては、(a)下記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物と、(b)(b-1)上記メタロセン化合物(a)中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物(以下「イオン化イオン性化合物」ともいう。)、(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、(b-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる少なくとも1つの触媒系が挙げられる。

【0047】((a)メタロセン化合物)まず一般式(1)で表されるメタロセン化合物について説明する。

【0048】

【化3】



【0049】式中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmおよびRuから選ばれる遷移金属を示し、好ましくはTi、ZrまたはHfである。

【0050】 Cp^1 および Cp^2 は互いに同一でも異なってもよく、遷移金属Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基である。さらに詳説すると、 Cp^1 および Cp^2 は遷移金属Mに配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0051】 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、具体例としては、炭素原子数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基 ($-SO_3R^1$ (但し、 R^1 はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。))、ハロゲン原子、水素原子などが好ましく挙げられる。

【0052】Zは、C、B、S、Ge、SiもしくはSnを含有する基またはOであり、具体例としては、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-BR^2-$ (但し、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基である。) などが好ましく挙げられる。これらのうちでは、Zは、O、Si および C から選択されることが好ましい。

【0053】このような一般式(1)で表されるメタロセン化合物として具体的には、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジ

メチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリレンメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウム-ビス {1-(トリフルオロメタンスルホナト)}、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-

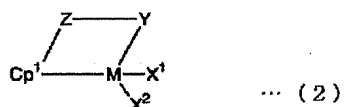
1-インデニル))ジルコニウム-ビス {1-(p-フェニルスルフィナト)}、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0054】また、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物を例示することもできる。

【0055】本発明では、メタロセン化合物(a)として下記一般式(2)で示されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0056】

【化4】



【0057】式(2)中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmおよびRuから選ばれる遷移金属であって、好ましくはTi、ZrまたはHfである。

【0058】Cp¹は、Mとπ結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基である。さらに詳説すると、Cp¹は、遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基あるいはそれらの誘導体基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0059】X¹およびX²は互いに同一でも異なってもよく、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、具体例としては、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有する炭化水素基、20個以下のケイ素原子含有するシリル基もしくは20個以下のゲルマニウム原子を含有するゲルミル基が好ましく挙げられる。

【0060】Zは、C、B、S、Ge、SiもしくはSnを含有する基またはOであり、好ましくはCまたはSiを含有する基またはOである。C、B、S、Ge、SiもしくはSnを含有する基としてはアルキル基、アルコキシ基などの置換基を有する基が挙げられ、これらの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。また、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

【0061】このような一般式(2)で表されるメタロセン化合物として具体的には、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジメチル、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランジルコニウムジメチル、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランジルコニウムジクロリド、ジメチル(t-

ブチルアミド)(テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、{(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル}チタンジクロリド、{ジメチル(フェニルアミド)(テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル)シリレン}チタンジクロリド、{ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル)シリレン}チタンジメチル、{ジメチル(4-メチルフェニルアミド)(テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル)シリレン}チタンジクロリド、{ジメチル(t-ブチルアミド)(η⁵-シクロペンタジエニル)シリレン}チタンジクロリド、{テトラメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル)ジシリレン}チタンジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジメチルなどが挙げられる。

【0062】このような一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物のうち、好ましいものとしては、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジメチル、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0063】上記のようなメタロセン化合物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0064】また上記のようなメタロセン化合物(a)は、粒子状の担体に担持させて用いることもできる。

【0065】(担体)担体としては、無機または有機の化合物であって、粒径が10~300μm、好ましくは20~200μmの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、SnO₂、BaO、ThO₂などまたはこれらを含む混合物、例えばSiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgOなどを例示することができる。これらの中でSiO₂およびAl₂O₃からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0066】なお、上記無機酸化物には少量のNa₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O、Li₂Oなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0067】このような担体はその種類および製法によ

り性状は異なるが、好ましく用いられる担体は、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが望ましい。該担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して用いられる。

【0068】さらに、担体としては、粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数2～14の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体、例えばポリ α -オレフィン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などを例示することができる。

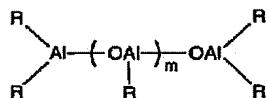
【0069】これらの粒子状担体は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0070】次に、メタロセン系触媒を形成する成分（b）、すなわちイオン化イオン性化合物（b-1）、有機アルミニウムオキシ化合物（b-2）および有機アルミニウム化合物（b-3）について説明する。

【0071】（（b-1）イオン化イオン性化合物）イオン化イオン性化合物は、遷移金属錯体成分（a）中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物であり、このようなイオン化イオン性化合物としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

【0072】ルイス酸としては、 BR_3 （式中、Rはフッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。）で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

【0073】イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム*



【0083】式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。

【0084】mは2以上の整数であり、好ましくは5～

* 塩などを挙げることができる。

【0074】具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、例えばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0075】ジアルキルアンモニウム塩としては、例えばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0076】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることができる。

【0077】ボラン化合物としては、デカボラン（14）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（II）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0078】カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（IV）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

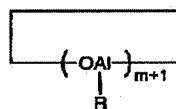
【0079】上記のようなイオン化イオン性化合物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。またイオン化イオン性化合物は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【0080】（（b-2）有機アルミニウムオキシ化合物）有機アルミニウムオキシ化合物（b-2）は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0081】従来公知のアルミノキサン（アルモキサン）は、具体的には、下記一般式で表される。

【0082】

【化5】



40の整数である。

【0085】ここで、アルミノキサンは式（OA1（R¹））で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式（OA1（R²））で表されるアルキルオキシアル

ミニウム単位（ここで、 R^1 および R^2 は R と同様の炭化水素基であり、 R^1 および R^2 は相異なる基を示す。）からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0086】なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

【0087】上記のような有機アルミニウムオキシ化合物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。また有機アルミニウムオキシ化合物は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【0088】（b-3）有機アルミニウム化合物）有機アルミニウム化合物（b-3）としては、分子内に少なくとも1個のA1-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、例えば下記一般式で表される有機アルミニウム化合物が挙げられる。

【0089】 $(R^1)_n A1 (O(R^2))_m H_p X_q$

（式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が通常1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0<m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3を満たす数であって、しかも、m+n+p+q=3である。）

（重合）シンジオタクティックポリプロピレン（B）は、上記のようなメタロセン触媒の存在下に、プロピレンを単独重合するか、またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィン類とを共重合することにより得られる。

【0090】また、シンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体（C）は、上記のような触媒の存在下に、プロピレンとプロピレン以外の炭素原子数2~20のα-オレフィンとを共重合することにより得られる。

【0091】（共）重合は、通常液相で行われる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、プロピレンを溶媒として用いてもよい。（共）重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。

【0092】（共）重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内のメタロセン化合物（a）の濃度は、重合容積1リットル当たり、通常0.00005~1ミリモル、好ましくは0.0001~0.5ミリモルの量で用いられる。

【0093】イオン化イオン性化合物（b-1）は、メタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比（イオン化イオン性化合物/メタロセン化合物）で、0.5~20、好ましくは1~10となるような量で用いられる。

【0094】有機アルミニウムオキシ化合物（b-2）は、メタロセン化合物中の遷移金属原子（M）に対するアルミニウム原子（A1）のモル比（A1/M）で、1~10000、好ましくは10~5000となるような

量で用いられる。

【0095】また有機アルミニウム化合物（b-3）が用いられる場合には、重合容積1リットル当たり、通常約0~5ミリモル、好ましくは約0~2ミリモルとなるような量で用いられる。

【0096】（共）重合反応は、通常、温度が-20~150℃、好ましくは0~120℃、さらに好ましくは0~100℃の範囲で、圧力が0を超えて~80kg/cm²、好ましくは0を超えて~50kg/cm²の範囲の条件下に行われる。

【0097】また反応時間（（共）重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間）は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分間~3時間、好ましくは10分間~1.5時間である。

【0098】プロピレン、プロピレン以外のオレフィン類、プロピレン以外の炭素原子数2~20のα-オレフィン、前述のような特定組成のシンジオタクティックポリプロピレン（B）またはシンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体（C）が得られるような量でそれぞれ重合系に供給される。なお（共）重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0099】上記のようにするとシンジオタクティックポリプロピレン（B）またはシンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体（C）は、通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、シンジオタクティックポリプロピレン（B）またはシンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体（C）が得られる。

【0100】（他の触媒系）シンジオタクティックポリプロピレン（B）またはシンジオタクティックプロピレン・α-オレフィン共重合体（C）を合成する際には、上記メタロセン系触媒系に代えて特開平2-41303号公報、特開平2-41305号公報、特開平2-274703号公報、特開平2-274704号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平4-69394号公報、特開平5-17589号公報または特開平8-120127号公報に記載の触媒系を用いることもできる。

【0101】具体的には、J. A. Ewenらの文献「J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256」に記載の触媒系を用いることもでき、また該文献に記載された化合物と異なる構造のものであっても、プロピレンの単独重合体を製造したときに、得られる重合体のシンジオタクティックペンタッド分率（A. ZambelliらMacromolecules vol 6 687 (1973). 同vol 8 925 (1975)）が、例えば0.5以上程度の比較的タクティシティーが高い重合体を与える触媒系であれば利用でき、例えば、互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物と、有機アルミニウム化合物、有機アルミニウムオキシ化合物等の助触媒とからな

る触媒系が挙げられる。

【0102】このような触媒系を構成する架橋型遷移金属化合物としては、例えば、上記文献に記載されたジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）フルオレニルハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロリド、イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ハフニウムジクロリド、またはイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、（*t*-ブチルアミド）ジメチル（フルオレニル）シランチタンジメチル、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0103】このような触媒系を用いてシンジオタクティックポリプロピレン（B）またはシンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体（C）を合成するには、メタロセン化合物を上記架橋型遷移金属化合物に代えること以外は、同様に（共）重合を行えばよい。

【0104】

（D）エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体

本発明で必要に応じて用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（D）は、エチレンから導かれる単位を60～90モル%の量で、炭素原子数3～20の α -オレフィンから導かれる単位を10～40モル%の量で含有していることが望ましい。

【0105】炭素原子数3～20の α -オレフィンとして具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。これらの内でも、炭素原子数3～10の α -オレフィンが好ましい。これらの α -オレフィンは、単独で、または2種以上組み合わせ用いられる。

【0106】また、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（D）は、エチレンから導かれる単位および炭素原子数3～20の α -オレフィンから導かれる単位の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、他の重合性モノマーから導かれる単位を含有していてもよい。

【0107】このような他の重合性モノマーとしては、例えばスチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナン等のビニル化合物類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；無水マレイン酸等の不飽和有機酸またはその誘導体；ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等の共役ジエン類；1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-

ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペンル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等の非共役ポリエン類などが挙げられる。

【0108】エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（D）は、このような他の重合性モノマーから導かれる単位を、10モル%以下、好ましくは5モル%以下、より好ましくは3モル%以下の量で含有していてもよい。

【0109】本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（D）は、X線回折法により測定される結晶化度が通常40%以下、好ましくは0～39%、さらに好ましくは0～35%である。

【0110】エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（D）としては、密度が0.860g/cm³以上0.895g/cm³未満、好ましくは0.860～0.890g/cm³であって、メルトフローレート（MFR；ASTM D 1238、190℃、荷重2.16kg）が0.5～30g/10分、好ましくは1～20g/10分の範囲にある軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体が望ましい。

【0111】エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（D）として具体的には、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネンランダム共重合体、エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1-オクテンランダム共重合体などが挙げられる。これらのうちでも、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1-オクテンランダム共重合体などが特に好ましく用いられる。これらのエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、2種以上併用してもよい。

【0112】上記のようなエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（D）は、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン系触媒などを用いる従来公知の方法により製造することができる。

【0113】（E）無機充填剤

本発明で必要に応じて用いることのできる無機充填剤（E）としては、タルク、クレー、炭酸カルシウム、マイカ、けい酸塩類、炭酸塩類、ガラス繊維などが挙げられる。これらの中ではタルク、炭酸カルシウムが好ましく、特にタルクが好ましい。タルクは平均粒径が1～5 μ m、好ましくは1～3 μ mのものが望ましい。無機充填剤（E）は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0114】添加剤

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤を配合することができる。

【0115】ポリプロピレン樹脂組成物

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、上記アイソタクティックポリプロピレン(A)と、上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)と、上記シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)と、必要に応じて、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(D)、上記無機充填剤(E)、上記添加剤とからなる。

【0116】アイソタクティックポリプロピレン(A)は、組成物全体((A)+(B)+(C)、組成物が(D)および/または(E)を含む場合はこれらも含む)に対して、30~99.8重量%、好ましくは30~95重量%、さらに好ましくは40~80重量%の量で含有されている。

【0117】シンジオタクティックポリプロピレン(B)は、組成物全体に対して、0.1~40重量%、好ましくは1~40重量%、さらに好ましくは5~35重量%の量で含有されている。

【0118】シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)は、組成物全体に対して、0.1~30重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは5~30重量%の量で含有されている。

【0119】また、シンジオタクティックポリプロピレン(B)とシンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)との重量比(B/C)が、10/90~90/10、好ましくは50/50~90/10の範囲にある。

【0120】シンジオタクティックポリプロピレン(B)およびシンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)との割合が上記の範囲にあると、得られるポリプロピレン樹脂組成物は、耐白化性に優れる傾向がある。

【0121】必要に応じて用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(D)は、組成物全体に対して、通常1~40重量%、好ましくは5~25重量%の量で含まれていてもよい。エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(D)を上記のような量で含有すると、柔軟性および表面硬度、耐衝撃性、特に耐低温衝撃強度の優れた成形体を調製できる組成物が得られる。

【0122】必要に応じて用いられる無機充填剤(E)は、組成物全体に対して、通常1~30重量%、好ましくは5~20重量%の量で含まれていてもよい。無機充填剤(E)を上記のような量で含有すると、表面硬度、耐衝撃性に優れた成形体を調製できる組成物が得られ

る。

【0123】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、公知の任意の方法を採用して製造することができ、例えば(A)アイソタクティックポリプロピレンと、(B)シンジオタクティックポリプロピレンと、(C)シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体と、必要に応じて(D)エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体、(E)無機充填剤、および所望によりさらに添加される添加剤を、ヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、リボンブレンダー等の混合機で混合後、押出機、ニーダー等を用いて溶融混練することにより得られる。

【0124】(成形体)上記のような本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、従来公知のポリオレフィン用途に広く用いることができるが、成形体としては具体的には、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形などの公知の熱成形方法により得られる成形体が挙げられる。

【0125】以下に数例挙げて成形体を説明する。

【0126】本発明に係る成形体が例えば押出成形体である場合、その形状および製品種類は特に限定されないが、例えばシート、フィルム(未延伸)、パイプ、ホース、電線被覆などが挙げられ、特にシート、フィルムなどが好ましい。

【0127】射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、ポリプロピレン樹脂組成物を種々の形状に射出成形して製造することができる。本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物からなる射出成形体は耐白化性、耐衝撃性、剛性などに優れており、自動車内装材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、容器など幅広く用いることができる。

【0128】ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、ポリプロピレン樹脂組成物をブロー成形することにより製造することができる。

【0129】押出ブロー成形では、上記ポリプロピレン樹脂組成物を樹脂温度160℃~300℃の溶融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度130℃~300℃で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。

【0130】押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、例えば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、溶融したポリプロピレン樹脂組成物を含む熱可塑性組成物をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム(未延伸)などに成形することができる。また、射出ブロー成形では、上記ポリプロピレン樹脂組成物を含む熱可塑性組成物を樹脂温度100℃~300℃でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次の

でパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度120℃～300℃で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。延伸（ブロー）倍率は、縦方向に1.1～1.8倍、横方向に1.3～2.5倍であることが望ましい。

【0131】

【発明の効果】本発明によれば、剛性および耐衝撃性に優れ、かつ耐白化性、耐熱性のバランスに優れた成形物を得ることができるポリプロピレン樹脂組成物が得られる。

【0132】

【実施例】以下、本発明について実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により何等限定されるものではない。

【0133】以下、物性試験条件等を記す。

1. 引っ張り弾性率；JIS K6301に準拠して、JIS 3号ダンベルを用い、スパン間：30mm、引っ張り速度：30mm/minで23℃にて測定した。
2. ヘイズ（%）；厚さ1mmの試験片を用いて、日本電色工業（株）製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて測定した。

3. マルテンス硬度（1/mm）；東京衝機製のマルテンス硬度引掻硬度試験機を用いて、厚さ3mmの試験片に引っ掻き圧子20gの荷重を加え試料を引き掻いた時に生じる溝幅を測定し、その逆数を算出した。

4. 針侵入温度（℃）；JIS K7196に準拠し、厚さ2mmの試験片を用いて、昇温速度5℃/minで1.8mmφの平面圧子に2kg/cm²の圧力をかけ、TMA曲線より、針進入温度（℃）を求めた。

5. 耐白化性試験
10cm×10cm×1mmの試験片を左右対称となるように180℃折り曲げ、これに半径5cm、重さ10kgの円筒状の重りを1時間乗せた後の白化の度合いを目視にて、評価した。

【0134】○：白化無し

△：僅かに白化

×：著しく白化

6. 融点（T_m）およびガラス転移温度（T_g）
DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度をT_mとする。

【0135】測定は、試料をアルミパンに詰め、100℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち、100℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

【0136】なおDSC測定時の吸熱ピークから、単位重さ当たりの融解熱量を求め、これをポリエチレンの結晶の融解熱量70cal/gで除して求めることにより、結晶化度（%）を求めることができる。

7. 極限粘度[η]

135℃、デカリン中で測定した。

8. Mw/Mn

GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

【0137】

【合成例1】（シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体（c-1）の合成）減圧乾燥および窒素置換してある1.5リットルのオートクレーブに、常温でヘプタンを750ml加え、続いてトリイソブチルアルミニウムの1.0ミリモル/mlトルエン溶液をアルミニウム原子に換算してその量が0.3ミリモルとなるように0.3ml加え、攪拌下にプロピレンを50.7リットル（25℃、1気圧）装入し、昇温を開始し30℃に到達させた。その後、系内をエチレンで5.5kg/cm²Gとなるように加圧し、公知の方法で合成したジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロリドのヘプタン溶液（0.002mM/ml）を3.75ml、（トリフェニルカルベニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート）のトルエン溶液（0.002mM/ml）を2.0ml加え、プロピレンとエチレンの共重合を開始させた。この時の触媒濃度は、全系に対してジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロリドが0.001ミリモル/リットル、トリフェニルカルベニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートが0.004ミリモル/リットルであった。

【0138】重合中、エチレンを連続的に供給することにより、内圧を5.5kg/cm²Gに保持した。重合を開始して30分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液に対して、「水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液」を1：1の割合で用いてこのポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去しさらに蒸留水で2回洗浄し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部（共重合体）を濾過により採取した。得られた（共）重合体は、窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0139】以上のようにして得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体（c-1）の収量は50gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]は2.4dl/gであり、ガラス転移温度T_gは-28℃であり、エチレン含量は24.0モル%であり、GPCにより測定した分子量分布（Mw/Mn）は2.9であった。なお、前述のDSC測定条件では融解ピークは、実質的に観測されなかった。

【0140】

【合成例2】（シンジオタクティックプロピレン・エチ

レン共重合体(c-2)の合成) 合成例1において、重合温度を10℃、エチレンの圧力を4.7kg/cm²に変えたこと以外は、合成例1と同様な操作を行った。

【0141】得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-2)の収量は37gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]は、2.3dl/gであり、ガラス転移温度T_gは-36℃であり、エチレン含量は29モル%であり、GPCによる分子量分布は2.8であった。なお、前述のDSC測定条件では融解ピークは、実質的に観測されなかった。

【0142】

【合成例3】(シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-3)の合成) 合成例1において、重合温度を10℃、エチレンの圧力を7kg/cm²、重合時間を15分に変えたこと以外は、合成例1と同様な操作を行った。

【0143】得られたプロピレン・エチレン共重合体(c-3)の収量は33gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]は2.0dl/gであり、ガラス転移温度T_gは-54℃であり、エチレン含量は45モル%であり、GPCによる分子量分布は2.9であった。また、前述のDSC測定条件では融解ピークは、実質的に観測されなかった。

【0144】

【合成例4】(シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-4)の合成) 合成例1において、重合温度を10℃、エチレンの圧力を9kg/cm²、重合時間を15分に変えたこと以外は、合成例1と同様な操作を行った。

【0145】得られたプロピレン・エチレン共重合体の収量は37gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]は2.6dl/gであり、ガラス転移温度T_gは-69℃であり、エチレン含量は、61モル%であり、GPCによる分子量分布は3.2であった。なお、前述のDSC測定条件では融解ピークは、実質的に観測されなかった。

【0146】

【合成例5】(シンジオタクティックポリプロピレン(b-1)の合成) 特開平2-274763号公報に記載の方法に従い、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライドおよびメチルアルミノキサンからなる触媒を用いて、水素の存在下でプロピレンの塊状重合法によりシンジオタクティックポリプロピレン(b-1)を合成した。

【0147】得られたシンジオタクティックポリプロピレン(b-1)は、メルトフローインデックスが4.4g/10分であり、GPCによる分子量分布が2.3であり、¹³C-NMRによって測定されたシンジオタクティックペンタッド分率(r_{rrrr})が0.823であり、示差走査熱量分析で測定したT_mが127℃であり、T

cが57℃であった。

【0148】

【実施例1】アイソタクティックポリプロピレン(グラントポリマー(株)製F337D、MFR=7g/10分、T_m=130℃)70重量部と上記合成例5で得られたシンジオタクチックホモポリプロピレン(b-1)18重量部と、合成例1で得られたシンジオタクチックプロピレン・エチレン共重合体(c-1)12重量部とを熔融混練してポリプロピレン樹脂組成物を得た。この組成物を樹脂温度200℃でASTM試験片を射出成形し、その物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0149】

【比較例1】実施例1において、合成例1で得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-1)に代えて、合成例4で得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-4)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてポリプロピレン樹脂組成物を得た。この組成物を樹脂温度200℃でASTM試験片を射出成形し、その物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0150】

【実施例2】実施例1において、合成例1で得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-1)に代えて、合成例2で得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-2)を用いたこと以外は実施例1と同様にして行った。この組成物を樹脂温度200℃でASTM試験片を射出成形し、その物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0151】

【実施例3】アイソタクティックポリプロピレン(グラントポリマー(株)製F337D、MFR=7g/10分、T_m=130℃)50重量部と、エチレン・α-オレフィンランダム共重合体(三井化学(株)製タフマーA4085、MFR=7g/10分、密度=0.885g/cm³)20重量部と、上記合成例5で得られたシンジオタクチックホモポリプロピレン(b-1)18重量部と、合成例1で得られたシンジオタクチックプロピレン・エチレン共重合体(c-1)12重量部とを混練してポリプロピレン樹脂組成物を得た。この組成物を樹脂温度200℃でASTM試験片を射出成形し、その物性評価を行った。その物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0152】

【実施例4】実施例3において、合成例1で得られたシンジオタクチックプロピレン・エチレン共重合体(c-1)に代えて、合成例2で得られたシンジオタクチックプロピレン・エチレン共重合体(c-2)を用いたこと以外は実施例3と同様にして行った。この組成物を樹脂温度200℃でASTM試験片を射出成形し、その物性評価を行った。その物性評価を行った。結果を表1に示す。

す。

【0153】

【比較例2】アイソタクティックポリプロピレン（グラ
ンドポリマー（株）製F337D、MFR=7g/10
分、 $T_m=130^{\circ}\text{C}$ ）60重量部と、エチレン・ α -オ
レフィンランダム共重合体（三井化学（株）製タフマー
A4085、MFR=7g/10分、密度=0.885g
/cm³）40重量部とを混練して熱可塑性樹脂組成物
組成物を得た。この組成物を樹脂温度200℃でAST
M試験片を射出成形し、その物性評価を行った。その物

* 性評価を行った。結果を表1に示す。

【0154】

【比較例3】実施例3において、シンジオタクティック
ポリプロピレン（b-1）に代えて、アイソタクティッ
クポリプロピレンを用いたこと以外は実施例3と同様に
して行った。この組成物を樹脂温度200℃でASTM
試験片を射出成形し、その物性評価を行った。その物性
評価を行った。結果を表1に示す。

【0155】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(A) アイソタクティックポリプロピレン (重量部)	70	70	50	50	70	60	68
(B) シンジオタクティックポリプロピレン (重量部)	18	18	18	18	18	—	—
(C) シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (種類 (重量部))	合成例 1	合成例 2	合成例 1	合成例 2	合成例 4	—	合成例 1
	12	12	12	12	12	—	12
(D) エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (重量部)	—	—	20	20	—	40	20
引張弾性率 (MPa)	356	351	213	201	190	201	425
マルテンズ硬度 (1/mm)	11	10.9	10.5	10.4	7.2	6.8	7.5
針入温度 (°C)	129	129	129	129	129	129	129
HAZE (%)	51	52	40	41	92	57	95
耐白化性	○	○	○	○	×	×	×

フロントページの続き

(72)発明者 黒 岩 工 礼
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB054 BB12W BB12X BB14W
BB14X BB14Y BB154 DE236
DJ036 DJ046 FA086 FD016
4J028 AA01A AB01A AC01A AC09A
AC27A AC45A AC49A BA00A
BA01B BB00A BB01B BC15B
BC24B BC25B EB04 EC01
EC02 EC03 FA02 GA01 GA04
GA12 GA14 GB07